

METHOD FOR MANUFACTURING FINE MONO DISPERSE SOLID PARTICLE

Patent number: JP2001181309
Publication date: 2001-07-03
Inventor: NAKAJIMA MITSUTOSHI; NABEYA HIROSHI; ITO
HISAOTO; MUKAI KATSUNORI
Applicant: NAT FOOD RES; SEKISUI CHEMICAL CO LTD
Classification:
- International: *C08F2/01; C08F2/24; C08F6/14; G02F1/1339;*
C08F2/01; C08F2/12; C08F6/00; G02F1/13; (IPC1-7):
C08F2/24; C08F6/14; G02F1/1339
- european:
Application number: JP19990369256 19991227
Priority number(s): JP19990369256 19991227

Report a data error here

Abstract of JP2001181309

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a method for manufacturing a fine monodisperse solid particle having a diameter of not less than several μ m. **SOLUTION:** A method for manufacturing a fine monodisperse solid particle by polymerizing a reactive monomer comprises (1) a step of producing an emulsion by pressurizing a dispersive-phase composition containing a reactive monomer and dispersing the dispersive-phase composition in a continuous phase via a microchannel, (2) a step of producing a suspension of the solid fine particle by polymerizing the emulsion and (3) a step of recovering the solid fine particle by removing the continuous phase from the suspension.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-181309

(P2001-181309A)

(43)公開日 平成13年7月3日(2001.7.3)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 F 2/24		C 0 8 F 2/24	2 H 0 8 9
2/01		2/01	4 J 0 1 1
6/14		6/14	4 J 1 0 0
G 0 2 F 1/1339	5 0 0	G 0 2 F 1/1339	5 0 0

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平11-369256	(71)出願人	591031360 農林水産省食品総合研究所長 茨城県つくば市観音台2丁目1-2
(22)出願日	平成11年12月27日(1999.12.27)	(71)出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
		(72)発明者	中嶋 光敏 茨城県つくば市観音台2-1-2 農林水 産省 食品総合研究所内
		(74)代理人	100086586 弁理士 安富 康男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 単分散固体微粒子の製造方法

(57)【要約】

【課題】 粒径が数 μ m以上の単分散固体微粒子の製造方法を提供する。

【解決手段】 反応性モノマーを重合させてなる単分散固体微粒子を製造する方法であって、(1)反応性モノマーを含む分散相用組成物を加圧し、前記分散相用組成物をマイクロチャネルを介して連続相中に分散せしめてエマルションを生成する工程、(2)前記エマルションを重合させることにより固体微粒子のサスペンションを作製する工程、及び、(3)前記サスペンションから連続相を除去することにより固体微粒子を回収する工程からなる単分散固体微粒子の製造方法。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応性モノマーを重合させてなる単分散固体微粒子を製造する方法であって、(1) 反応性モノマーを含む分散相用組成物を加圧し、前記分散相用組成物をマイクロチャネルを介して連続相中に分散せしめてエマルションを生成する工程、(2) 前記エマルションを重合させることにより固体微粒子のサスペンションを作製する工程、及び、(3) 前記サスペンションから連続相を除去することにより固体微粒子を回収する工程からなることを特徴とする単分散固体微粒子の製造方法。

【請求項2】 反応性モノマーを重合させてなる液晶表示装置用スペーサを製造する方法であって、(1) 反応性モノマーを含む分散相用組成物を加圧し、前記分散相用組成物をマイクロチャネルを介して連続相中に分散せしめてエマルションを生成する工程、(2) 前記エマルションを重合させることにより固体微粒子のサスペンションを作製する工程、及び、(3) 前記サスペンションから連続相を除去することにより液晶表示装置用スペーサを固体微粒子として回収する工程からなることを特徴とする液晶表示装置用スペーサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、医薬、化粧品、液晶表示装置用スペーサ、標準粒子、分析用充填材、診断薬の担体、各種標識材等に用いられる単分散固体微粒子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】固体微粒子の製造方法としては従来から懸濁重合法や乳化重合法が知られている。懸濁重合法は、エマルションの分散相を重合させて固体微粒子を合成する方法であり、乳化重合法は、界面活性剤ミセル中で重合反応を行うことにより固体微粒子を合成する方法である。

【0003】このような懸濁重合法では、作製される固体微粒子の粒径分布は重合前のエマルションの粒径分布に依存するため、単分散固体微粒子を作製することが困難である。また、乳化重合法で通常合成できる固体微粒子の粒径は0.1 μm 程度であり、数 μm 以上の固体微粒子の合成は困難である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記現状に鑑み、粒径が数 μm 以上の単分散固体微粒子の製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、反応性モノマーを重合させてなる単分散固体微粒子を製造する方法であって、(1) 反応性モノマーを含む分散相用組成物を加圧し、上記分散相用組成物をマイクロチャネルを介して連続相中に分散せしめてエマルションを生成する工程、(2) 上記エマルションを重合させることにより固

体微粒子のサスペンションを作製する工程、及び、

(3) 上記サスペンションから連続相を除去することにより固体微粒子を回収する工程からなる単分散固体微粒子の製造方法である。以下に本発明を詳述する。

【0006】本発明の単分散固体微粒子の製造方法は、反応性モノマーを重合させてなる。上記反応性モノマーとしては、エマルションを生成して重合によって固体微粒子を作製することができるものであれば特に限定されず、例えば、炭素-炭素二重結合を有する重合性モノマー等が挙げられ、固体微粒子の用途に応じて適宜選定すればよい。

【0007】本発明の単分散固体微粒子の製造方法は、(1)、(2)及び(3)の工程からなる。上記(1)の工程は、反応性モノマーを含む分散相用組成物を加圧し、上記分散相用組成物をマイクロチャネルを介して連続相中に分散せしめてエマルションを生成する工程である。上記反応性モノマーを含む分散相用組成物は、反応性モノマー以外の成分を含んでいてもよい。

【0008】上記(1)の工程において、固体微粒子の単分散性を良好とするため、界面活性剤を連続相若しくは分散相用組成物のいずれか又は両方に添加することが好ましい。上記界面活性剤としては特に限定されず、例えば、反応性モノマーの種類、連続相の種類、固体微粒子の用途等に応じて適宜選定すればよい。上記反応性モノマーを含む分散相用組成物を加圧する圧力としては特に限定されず、例えば、分散相に要求される大きさ、製造効率等に応じて適宜設定すればよい。

【0009】上記マイクロチャネルとは、分散相用組成物を連続相中に分散せしめて分散相を形成させることができる一定の形状からなる間隙を意味する。上記マイクロチャネルは、製造効率が向上することから、多数の一定の形状からなる間隙により形成されていることが好ましい。上記分散相用組成物をマイクロチャネルを介して連続相中に分散せしめることにより、分散相用組成物を連続相中で均一な大きさの微粒子(マイクロスフィア)からなる分散相とすることができる。上記(1)の工程において、エマルションを生成する装置としては特に限定されず、例えば、本出願人が特願平11-78862号で提案した装置等を使用することができる。

【0010】上記(2)の工程は、上記エマルションを重合させることにより固体微粒子のサスペンションを作製する工程である。上記(2)の工程において、エマルションを重合させることにより分散相を形成する微粒子を固化して固体微粒子のサスペンションを作製することができる。上記エマルションの重合方法としては特に限定されず、例えば、エマルションに重合開始剤を添加してから温度を上昇させる方法；あらかじめ重合開始剤を分散相用組成物に溶解させておいて(1)の工程でエマルションを作製した後、温度を上昇させる方法；光重合開始剤を用いて特定波長の光を照射する方法等が挙げら

れ、反応性モノマーの種類、反応性、用途等により適宜選定すればよい。

【0011】上記重合においては、重合時に粒子同士の合着を防止するため、エマルジョンに分散剤を添加してから重合することが好ましい。また、(1)の工程におけるエマルジョン生成時に、分散相用組成物若しくは連続相のいずれか又は両方に分散剤を添加することもできる。

【0012】上記(3)の工程は、上記サスペンションから連続相を除去することにより固体微粒子を回収する工程である。上記(3)の工程において、サスペンションから連続相を除去し、固体微粒子を回収する方法としては特に限定されず、例えば、真空乾燥法、噴霧乾燥法等の乾燥方法を用いることができる。また、固体微粒子の用途によって、未反応モノマー、界面活性剤、分散剤等が残存すると問題がある場合は、連続相を除去する前に、抽出操作等により固体微粒子を洗浄することが好ましい。

【0013】本発明の単分散固体微粒子の製造方法は、数 μm 以上の単分散固体微粒子を製造することができる。上記単分散固体微粒子は、医薬、化粧品、液晶表示装置用スペーサ、標準粒子、分析用充填剤、診断薬の担体、各種標識材等に用いることができるものである。

【0014】本発明2は、反応性モノマーを重合させる液晶表示装置用スペーサを製造する方法であって、(1)反応性モノマーを含む分散相用組成物を加圧し、上記分散相用組成物をマイクロチャネルを介して連続相中に分散せしめてエマルジョンを生成する工程、(2)上記エマルジョンを重合させることにより固体微粒子のサスペンションを作製する工程、及び、(3)上記サスペンションから連続相を除去することにより液晶表示装置用スペーサを固体微粒子として回収する工程からなる液晶表示装置用スペーサの製造方法である。

【0015】本発明2の液晶表示装置用スペーサの製造方法は、本発明1の単分散固体微粒子の製造方法と同様にして行うことができる。本発明2の液晶表示装置用スペーサの製造方法により得られた液晶表示装置用スペーサは、粒径が数 μm 以上で単分散性にも優れるものである。上記液晶表示装置用スペーサにより、液晶層の厚み(セルギャップ)が均一で表示ムラ等の欠陥の少ない液晶表示装置を得ることができる。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に本発明の一実施形態を図1～5に基づいて説明する。図1は本発明の単分散固体微粒子の製造方法の概略を工程順に示したブロック図である。上記ブロック図によれば、先ず、反応性モノマーを含む分散相用組成物を用意する。次いで、(1)工程として、この分散相用組成物を加圧し、上記分散相用組成物をマイクロチャネルを介して水等の連続相中に分散せしめてマイクロチャネル乳化を行って、単分散エマルシ

ョンを生成する。次いで、(2)工程として、単分散エマルジョンを加熱等により重合させて単分散サスペンションとする。この後、(3)工程として、単分散サスペンションから連続相を乾燥除去して単分散固体微粒子を回収する。

【0017】以下に単分散エマルジョンを生成する装置の一例を図2～5に基づいて説明する。ここで、図2は、エマルジョン生成装置の全体断面図、図3は、同じエマルジョン生成装置の要部の拡大模式図であり、図4(a)は、エマルジョン生成装置における基板の平面図、(b)は、エマルジョン生成装置における基板の裏面図であり、図5は、マイクロチャネルの部分の拡大斜視図である。

【0018】図2～5において、エマルジョン生成装置は本体1を恒温槽2につなげて本体1の温度を所定の温度に制御可能としている。そして、本体1の一方の開口にガラス板等から構成されるプレート3を嵌め込み、他方の開口に蓋体4を嵌め込み、蓋体4の中央に分散相用組成物(O)の供給口5を形成し、蓋体4の中央から外れた箇所(図では上方)に連続相(W)の供給口6を形成し、更に蓋体4の中央から外れた箇所(図では下方)にエマルジョン(E)の取出口7を形成している。

【0019】そして、分散相用組成物(O)の供給口5には配管を介して分散相用組成物リザーバ8を接続し、配管の周囲にはヒータ9を設け、また、連続相(W)の供給口6には配管を介して連続相リザーバ10を接続し、更にエマルジョン(E)の取出口7には回収用配管11を接続している。ここで、分散相用組成物リザーバ8及び連続相リザーバ10は上下位置の調整が可能であり、水位差による加圧が行えるよう分散相用組成物(O)に作用する圧力及び連続相(W)に作用する圧力がそれぞれ調整できる構成になっている。

【0020】また、プレート3と蓋体4との間の空間には基板12が配置されている。基板12の中央には開口13が形成され、基板12のプレート3に対向する正面側には開口13を矩形状に囲むように突条14が形成され、この突条14の上面を平坦なテラス15にし、このテラス15上に突条16を一定間隔で多数形成し、これら突条16、16間をマイクロチャネル17としている。マイクロチャネル17の寸法としては、例えば幅16 μm 、高さ2 μm 、テラス長さ30 μm とする。また、マイクロチャネル17を含む突条14の形成方法としては、ウェットエッチング又はドライエッチングが適当である。

【0021】更に、基板12と蓋体4の間にはOリング等の隔壁部材18を介在させ、この隔壁部材18の弾発力(弾性力)で上記突条16をプレート3内側に当接している。そして、隔壁部材18にて囲まれる内側領域には上記分散相用組成物(O)の供給口5が開口し、外側領域には連続相(W)の供給口6及びエマルジョン

(E)の取出口7が開口している。尚、プレート3の外側には、ビデオシステムに繋がるカメラ19が配置されている。

【0022】単分散エマルションを生成する装置としては、上記の構成に限定されるものではない。例えば、図1～5の例にあっては、プレート3、蓋体4及び基板12を縦方向に配置したが、これらを水平方向に配置してもよい。また、他の装置としては、ケース内に基板を配置し、この基板とプレートとの間に連続相の流路を形成し、この流路に対し交差する方向に開口するマイクロチャネルを上記基板に形成し、流動状態にある連続相に対して交差する方向から分散相用組成物を供給するクロスフロータイプとしてもよい。

【0023】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0024】分散相用組成物として、ラジカル重合開始剤である過酸化ベンゾイルの25%含水物を2%の濃度で溶解したジビニルベンゼンを用い、連続相に0.3%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液を用いて常温でマイクロチャネル乳化を行った。分散相用組成物の供給圧力は4.9～6.9kPa(0.05～0.07kg/cm²)の範囲とした。生成したエマルション100部を2%ポリビニルアルコール溶液100部と攪拌混合した後、90℃で反応を行った。この後、このサスペンションを乾燥して白色の固体微粒子を得た。得られた微粒子は平均粒径が16.4μmで、標準偏差が1.18μmであった。

【0025】

【発明の効果】本発明の固体微粒子の製造方法は、上述の構成からなるので、液晶表示装置用スペース等に用いることができる粒径が数μm以上の単分散固体微粒子を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の概略を工程順に示したブロック図である。

【図2】本発明の一実施形態として用いるエマルション生成装置の全体図である。

【図3】図2のエマルション生成装置における要部の拡大模式図である。

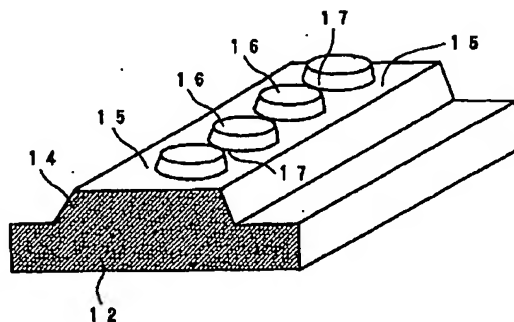
【図4】(a)は、図2のエマルション生成装置における基板の平面図である。(b)は、図2のエマルション生成装置における基板の裏面図である。

【図5】図2のエマルション生成装置におけるマイクロチャネルの部分の拡大斜視図である。

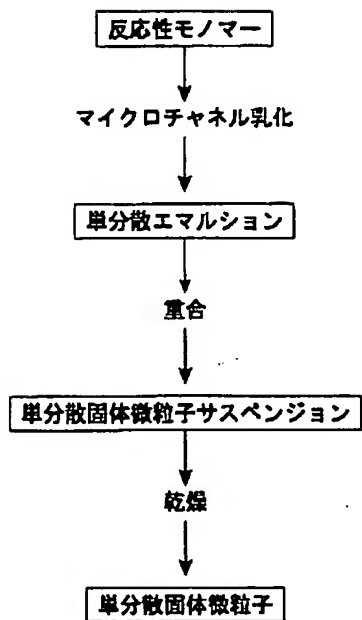
【符号の説明】

- 1 エマルション生成装置本体
- 2 恒温槽
- 3 プレート
- 4 蓋体
- 5 分散相用組成物(O)の供給口
- 6 連続相(W)の供給口
- 7 エマルション(E)の取出口
- 8 分散相用組成物リザーバ
- 9 ヒータ
- 10 連続相リザーバ
- 11 回収用配管
- 12 基板
- 13 開口
- 14 突条
- 15 テラス
- 16 突部
- 17 マイクロチャネル
- 18 隔壁部材
- 19 ビデオカメラ
- 20 分散相用組成物(O)
- 21 連続相(W)
- 22 マイクロスフィア

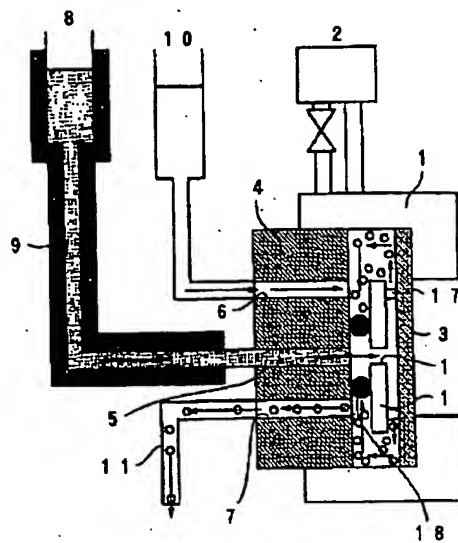
【図5】



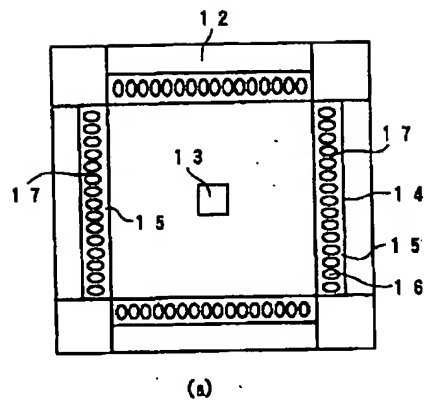
【図1】



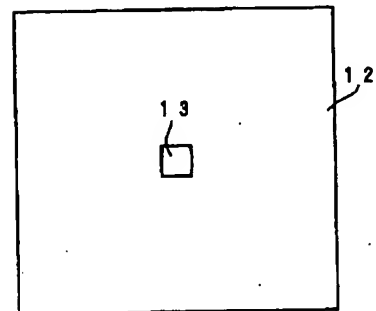
【図2】



【図4】

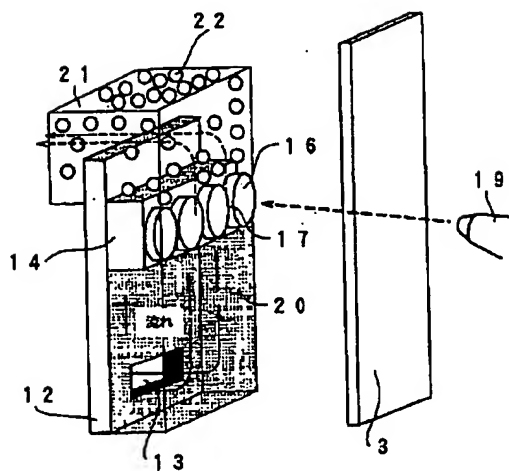


(a)



(b)

【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 鍋谷 浩志

茨城県つくば市観音台 2-1-2 農林水

産省 食品総合研究所内

(72)発明者 伊藤 央乙

茨城県つくば市観音台 2-1-2 農林水

産省 食品総合研究所内

(72)発明者 向井 克典

大阪府大阪市北区西天満 2-4-4 積水

化学工業株式会社内

F ターム(参考) 2H089 LA19 MA03X NA17

4J011 DB11 KA01 KB08 KB11

4J100 FA20 GC07 GC25